

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

536 508

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/058879 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 23/22, 53/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/013419
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 24 日 (24.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市 北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福田 竜司 (FUKUDA, Ryuji) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 島飼西 5 丁目 5-3 5-4 0 2 Osaka (JP). 中林 裕晴 (NAKABAYASHI, Hironari) [JP/JP]; 〒542-0072 大阪府 大阪市 中央区高津 3 丁目 3-3 7 Osaka (JP). 青山 泰三 (AOYAMA, Taizo) [JP/JP]; 〒676-0025 兵庫県 高砂市 西畑 4 丁目 1 3-1 0 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 安富 康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱可塑性エラストマー組成物

(57) Abstract: A novel thermoplastic elastomer composition which comprises an isobutylene block copolymer (A) comprising a polymer block consisting mainly of isobutylene units and a polymer block consisting mainly of aromatic vinyl compound units and an isobutylene polymer (B) having an alkenyl group at an end. It is rich in flexibility and is excellent in moldability, rubbery properties, mechanical strength, compression set characteristics, and vibration-damping properties.

(57) 要約: イソブチレンを主体とする重合体ブロックと芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロックを含有するイソブチレン系ブロック共重合体 (A) と、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (B) を含有してなる、本発明の新規な熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性に富み、成形加工性、ゴムの特性、機械的強度、圧縮永久歪み特性、制振性に優れる。

WO 2004/058879 A1

明細書

熱可塑性エラストマー組成物

技術分野

- 5 本発明は、柔軟性に富み、成形加工性、ゴムの特性、機械的強度、圧縮永久歪み特性、制振性に優れた、新規な熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。

背景技術

- 10 従来、弾性を有する高分子材料としては、天然ゴム又は合成ゴム等のゴム類に架橋剤や補強剤等を配合して高温高压下で架橋したものが汎用されている。しかしながらこの様なゴム類では、高温高压下で長時間にわたって架橋及び成形を行う行程が必要であり、加工性に劣る。また架橋したゴムは熱可塑性を示さないため、熱可塑性樹脂のようにリサイクル成形が一般的に不可能である。そのため、
15 通常の熱可塑性樹脂と同じように熱プレス成形、射出成形、及び押出し成形等の汎用の熔融成形技術を利用して成型品を簡単に製造することのできる熱可塑性エラストマーが近年種々開発されている。

- また、柔軟性を有する材料として軟質塩化ビニルコンパウンドが汎用されている。これは、室温で柔軟な材料として様々な用途に用いられているが、近年の脱塩ビ化の要求から、他の材料での代替が要求されている。このための代替材料として熱可塑性エラストマー組成物が用いられている。
- 20

このような熱可塑性エラストマーには、現在、オレフィン系、ウレタン系、エステル系、スチレン系等の種々の形式のポリマーが開発され、市販されている。

- これらのうちで、スチレン系熱可塑性エラストマーは、柔軟性に富み、常温で
25 良好なゴム弾性に優れている。スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体（SBS）やスチレンーイソプレーンスチレンブロック共重合体（SIS）、またそれらを水素添加したスチレンーエチレンブチレンースチレンブロック共重合体（SEBS）やスチレンーエチレンプロピレンースチレンブロック共重合体（SEPS）等が開発されている。

しかし、これらのブロック共重合体は、圧縮永久歪み特性が不十分であった。

一方、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性に優れ、さらにガスバリアー性、密封性に優れた熱可塑性エラストマーとしては、イソプチレンを主体とする重合体ブロックと、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロックとを含有するイソプチレン系ブロック共重合体が知られている。しかしながら、このイソプチレン系ブロック共重合体も、加熱時の加圧変形率（圧縮永久歪み）や高温時のゴム弾性に問題があった。

また、イソプチレンを主体とする重合体ブロックを含有するイソプチレン系ブロック共重合体とゴムの架橋物からなる熱可塑性重合体組成物が知られている（国際公報WO 98/14518）。この組成物は圧縮永久歪み特性が改善されたものであるが、まだ不十分であった。

発明の要約

本発明の目的は、上述の従来技術の課題に鑑み、柔軟性に富み、成形加工性、ゴムの特性、機械的強度、圧縮永久歪み特性、制振性に優れた、新規な熱可塑性エラストマー組成物を提供することにある。

即ち、本発明は、イソプチレンを主体とする重合体ブロックと芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロックを含有するイソプチレン系ブロック共重合体（A）と、末端にアルケニル基を有するイソプチレン系重合体（B）を含有してなる熱可塑性エラストマー組成物に関する。

また、本発明は、末端にアルケニル基を有するイソプチレン系重合体（B）が、末端にアルケニル基を有するイソプチレン単独重合体若しくは末端にアルケニル基を有するイソプチレン系ランダム共重合体（B-1）、及び、イソプチレンを主体とする重合体ブロックと芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロックを含有し、末端にアルケニル基を有する変性イソプチレン系ブロック共重合体（B-2）から選ばれる少なくとも一種である上記熱可塑性エラストマー組成物に関する。

さらに、本発明は、末端にアルケニル基を有するイソプチレン系重合体（B）は、アリルトリメチルシランとイソプチレン系重合体末端の塩素との置換反応に

より、末端にアリル基が導入されたものである上記熱可塑性エラストマー組成物に関する。

また、本発明は、イソブチレン系ブロック共重合体（A）と末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（B）の熔融混練時に、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（B）を動的に架橋したものである上記熱可塑性エラストマー組成物；末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（B）が、イソブチレン系ブロック共重合体（A）と混合する前に予め架橋したものであることを特徴とする上記熱可塑性エラストマー組成物に関する。

さらに、本発明は、イソブチレン系ブロック共重合体（A）を構成するブロックが、イソブチレンを主体とする重合体ブロック（a）と、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック（b）とからなり、（b）－（a）－（b）の構造を示すトリブロック共重合体である上記熱可塑性エラストマー組成物に関する。

また、本発明は、さらに架橋剤（C）を含有する上記熱可塑性エラストマー組成物；架橋剤（C）がヒドロシリル基含有化合物である上記熱可塑性エラストマー組成物；さらに可塑剤（D）を含有する上記熱可塑性エラストマー組成物；可塑剤（D）がパラフィン系及びナフテン系鉱物油から選択される少なくとも一種である上記熱可塑性エラストマー組成物；さらに補強材（E）を含有する上記熱可塑性エラストマー組成物；補強材（E）がポリスチレン、ポリフェニレンエーテル及びそれらの混合物から選択される少なくとも一種である上記熱可塑性エラストマー組成物に関する。

さらに、本発明は、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（B）は、重量平均分子量が1,000～500,000であり、1分子あたり末端に少なくとも0.2個のアルケニル基を有する重合体である上記熱可塑性エラストマー組成物；末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（B）100重量部に対し、イソブチレン系ブロック共重合体（A）を5～1000重量部含有することを特徴とする上記熱可塑性エラストマー組成物に関する。

発明の詳細な開示

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、イソブチレンを主体とする重合体ブ

ロックと芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロックを含有するイソブチレン系ブロック共重合体（A）と、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（B）を含有してなる熱可塑性エラストマー組成物である。

- 本発明のイソブチレン系ブロック共重合体（A）のイソブチレンを主体とする
- 5 重合体ブロックとは、イソブチレンを主体とする重合体ブロック全量に対して、イソブチレンが50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上を占めるブロックのことをいう。

- イソブチレンを主体とする重合体ブロック中の、イソブチレン以外の単量体としては、カチオン重合可能な単量体であれば特に限定されないが、芳香族ビニル
- 10 類、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、 β -ピネン等の単量体が例示できる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

- 芳香族ビニル類としては、スチレン、*o*-、*m*-又は*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、2, 6-ジメチルスチレン、2, 4-
- 15 ジメチルスチレン、 α -メチル-*o*-メチルスチレン、 α -メチル-*m*-メチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレン、 β -メチル-*o*-メチルスチレン、 β -メチル-*m*-メチルスチレン、 β -メチル-*p*-メチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、 α -メチル-2, 6-ジメチルスチレン、 α -メチル-2, 4-ジメチルスチレン、 β -メチル-2, 6-ジメチルスチレン、 β -メチル-2, 4-ジメチルスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-クロロスチレン、2, 6-
- 20 -ジクロロスチレン、2, 4-ジクロロスチレン、 α -クロロ-*o*-クロロスチレン、 α -クロロ-*m*-クロロスチレン、 α -クロロ-*p*-クロロスチレン、 β -クロロ-*o*-クロロスチレン、 β -クロロ-*m*-クロロスチレン、 β -クロロ-*p*-クロロスチレン、2, 4, 6-トリクロロスチレン、 α -クロロ-2, 6-
- 25 -ジクロロスチレン、 α -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-*t*-ブチルスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-メトキシスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-クロロメチルスチレン、*o*-、*m*-又は*p*-プロモメチルスチレン、シリル基で置換されたスチレン誘導体、インデン、ビニルナフタレン等が挙げられ

る。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

脂肪族オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、オクテン、ノルボルネン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

ジエン類としては、ブタジエン、イソプレン、ヘキサジエン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン、エチリデンノルボルネン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

ビニルエーテル類としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、(n-, イソ) プロピルビニルエーテル、(n-, sec-, tert-, イソ) ブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

イソブチレン系ブロック共重合体(A)の芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロックとは、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック全量に対して、芳香族ビニル系化合物が50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上を占めるブロックのことをいう。

芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック中の、芳香族ビニル系化合物以外の単量体としては、カチオン重合可能な単量体であれば特に制限されないが、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、 β -ピネン等の単量体が例示できる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。なお、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類の具体例は上述のとおりである。

芳香族ビニル系化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、インデン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。上記化合物の中でもコスト

と物性及び生産性のバランスから、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、インデンが好ましく、その中から2種以上選んでもよい。

5 イソブチレン系ブロック共重合体(A)中のイソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)と芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)の割合としては、特に制限はないが、物性と加工性のバランスから、イソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)が95~20重量部、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)が5~80重量部であることが好ましく、イソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)が90~60重量部、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)が10~40重量部であることがより好ましい。

10 イソブチレン系ブロック共重合体(A)の構造としては、得られる組成物の物性及び加工性の点から、イソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)の少なくとも一つと、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)の少なくとも二つとからなる構造が好ましい。上記構造としては特に制限はないが、例えば、(b)-(a)-(b)から形成されるトリブロック共重合体、{(b)-(a)}単位の繰り返しを持つマルチブロック共重合体、及び、(b)-(a)からなるジブロック共重合体をアームとする星状ポリマー等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。好ましくは、(b)-(a)-(b)の構造を示すトリブロック共重合体である。

20 さらに、イソブチレン系ブロック共重合体(A)中に、上記構造以外に、イソブチレンを主体とする重合体、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体、及び(a)-(b)からなるジブロック共重合体の少なくとも1種が含まれても良い。しかし、物性及び加工性の点から、イソブチレン系ブロック共重合体(A)中に含まれるイソブチレンを主体とする重合体ブロック(a)の少なくとも一つと、
25 芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック(b)の少なくとも二つとからなる(b)-(a)-(b)構造のものが、ブロック共重合体(A)全量に対して50重量%以上になるのが好ましい。

イソブチレン系ブロック共重合体(A)の重量平均分子量としては、特に制限はないが、30,000から500,000が好ましく、40,000から40

0, 000がより好ましい。重量平均分子量が30, 000未満の場合には、機械的な特性等が十分に発現されにくい傾向があり、また、500, 000を超える場合には、成形性等が低下し易くなる傾向がある。

- 5 イソブチレン系ブロック共重合体 (A) の製造方法としては、例えば適当な重合開始剤系を用いて、不活性溶媒中でイソブチレン及び必要に応じて他の単量体を、次に、芳香族ビニル系単量体及び必要に応じて他の単量体を、それぞれのブロック結合順序になるように順にカチオン重合することにより製造することができる。その場合の重合開始剤系の例としては、ルイス酸と、ルイス酸によってカチオン重合活性種を生成する有機化合物との混合系が挙げられる。ルイス酸として
- 10 には四塩化チタン、四塩化スズ、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム等が、また該有機化合物としてはアルコキシ基、アシロキシ基またはハロゲン基等の官能基を有する有機化合物、例えば1-クロル-1-メチルエチルベンゼン [$C_6H_5C(CH_3)_2Cl$]、ビス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン [$C_6H_4(C(CH_3)_2Cl)_2$]、トリス(1-クロル-1-メチルエチル)ベンゼン
- 15 [$(ClC(CH_3)_2)_3C_6H_3$] 等が挙げられる。さらに上記のルイス酸および上記有機化合物と共に、必要に応じて、例えばピリジン類、アミン類、アミド類、スルホキシド類、エステル類、または金属原子に結合した酸素原子を有する金属化合物等を電子供与体成分として使用してもよい。また、重合用の不活性溶媒としてはヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、塩化
- 20 メチル、塩化メチレン、n-ブチルクロライド等を使用することができる。

- 例えば、(b) - (a) - (b) トリブロック共重合体は、ルイス酸およびカチオン重合活性種を生成する官能基を1個有する有機化合物を重合開始剤系として使用して芳香族ビニルモノマーを重合させてブロック (b) を形成した後、イソブチレンを反応系に添加して重合させてブロック (a) を形成させ、さらに再
- 25 び芳香族ビニルモノマーを反応系に添加して重合してブロック (b) を形成させることにより製造することができる。また、別法として、ルイス酸およびカチオン重合活性種を生成する官能基を2個有する有機化合物を重合開始剤系として使用して、まずイソブチレンを重合させて中央に位置するブロック (a) を形成した後、反応系に芳香族ビニルモノマーを添加して重合を行ってブロック (a) の

両端にブロック (b) を形成させることにより製造することができる。(b) -

- (a) ジブロック共重合体および (a) - (b) - (a) トリブロック共重合体の場合も、同様にして製造することができる。さらに、ルイス酸およびカチオン重合活性種を生成する官能基を 3 個以上有する有機化合物を重合開始剤系として使用する方や、(b) - (a) ジブロック共重合体を製造し、その後に、多官能性化合物をカップリング剤 (結合剤) として用いて、上記ジブロック共重合体をカップリング (結合) させる方法により、星状ポリマーを製造することができる。

- 次に、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (B) としては、末端にアルケニル基を有するイソブチレン単独重合体若しくは末端にアルケニル基を有するイソブチレン系ランダム共重合体 (B-1)、及び、イソブチレンを主体とする重合体ブロックと芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロックを含有し、末端にアルケニル基を有する変性イソブチレン系ブロック共重合体 (B-2) から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。

- 15 末端にアルケニル基を有するイソブチレン単独重合体若しくは末端にアルケニル基を有するイソブチレン系ランダム共重合体 (B-1) としては、当該重合体 (B-1) 全量に対して、イソブチレンに由来する単量体単位を 50 重量%以上含有するものが好ましく、70 重量%以上含有するものがより好ましく、90 重量%以上含有するものがさらに好ましい。

- 20 上記重合体 (B-1) が、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系ランダム共重合体である場合には、イソブチレン以外の単量体は、カチオン重合可能な単量体であれば特に限定されないが、芳香族ビニル類、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、 β -ピネン等の単量体が例示できる。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上組み合わせて用いてもよい。なお、芳香族ビニル類、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類の具体例としては、前述と同じものが挙げられる。

また、イソブチレンを主体とする重合体ブロックと芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロックを含有し、末端にアルケニル基を有する変性イソブチレン系ブロック共重合体 (B-2) としては、当該イソブチレンを主体とする重合

体ブロックにおいて、イソブチレンを、当該重合体ブロック全量に対して50重量%以上含有するものが好ましく、70重量%以上含有するものがより好ましく、90重量%以上含有するものがさらに好ましい。

- ここで、イソブチレンを主体とする重合体ブロックと芳香族ビニル系化合物を
- 5 主体とする重合体ブロックを含有し、末端にアルケニル基を有する変性イソブチレン系ブロック共重合体（B-2）とは、上記イソブチレン系ブロック共重合体（A）で示した共重合体の末端をアルケニル基で変性した物である。従って、イソブチレンを主体とする重合体ブロック、及び、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロックとしては、それぞれ、上記イソブチレン系ブロック共重合体
- 10 （A）において説明したのと同じものを例示することができる。

また、当該ブロック共重合体（B-2）における各重合体ブロックは、上記イソブチレン系ブロック共重合体（A）を構成する各成分と、分子量等において同様であっても良いし、異なっても良い。

- さらに、ブロック共重合体（B-2）において、イソブチレンを主体とする重
- 15 合体ブロック同士と、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック同士とは、それぞれ、同じ構成であってもよいし、異なるものであってもよい。

- 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（B）の重量平均分子量としては、特に制限はないが、1,000から500,000が好ましく、2,000から100,000がより好ましい。重量平均分子量が1,000未満の場合には、機械的な特性等が十分に発現されにくい傾向があり、また、500,000を超える場合には、成形性等が低下し易くなるとともに、圧縮永久歪みの改善効果が小さくなる傾向がある。
- 20

- イソブチレン系重合体のうち、イソブチレン単独重合体、イソブチレン系ランダム共重合体は、イソブチレン単独、又は、イソブチレンと他の単量体とのカチ
- 25 オン重合により製造することができる。また、イソブチレンを主体とする重合体ブロックと芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロックを含有するイソブチレン系ブロック共重合体は、上述のイソブチレン系ブロック共重合体（A）と同様にして製造することができる。

次に、イソブチレン系重合体（B）が末端に有するアルケニル基としては、本

発明の目的を達成するための（Ｂ）成分の架橋反応に対して活性のある炭素－炭素二重結合を含む基であれば、特に制限されるものではない。具体例としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基；シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基等を挙げることができる。

本発明のイソブチレン系重合体（Ｂ）の末端へのアルケニル基の導入方法としては、特開平３－１５２１６４号公報や特開平７－３０４９０９号公報に開示されているように、水酸基等の官能基を有する重合体に不飽和基を有する化合物を反応させて、重合体に不飽和基を導入する方法等が挙げられる。また、ハロゲン原子を有する重合体に不飽和基を導入するためには、アルケニルフェニルエーテルとのフリーデルクラフツ反応を行う方法、ルイス酸存在下でアリルトリメチルシラン等との置換反応を行う方法、種々のフェノール類とのフリーデルクラフツ反応を行って水酸基を導入した上でさらに前記のアルケニル基導入反応を行う方法等が挙げられる。さらに、米国特許第４３１６９７３号、特開昭６３－１０５００５号公報、特開平４－２８８３０９号公報に開示されているように、単量体の重合時に不飽和基を導入することも可能である。

本発明においては、アリルトリメチルシランとの置換反応により末端にアリル基が導入されたものが好ましい。つまり、アリルトリメチルシランとイソブチレン系重合体末端の塩素との置換反応により、末端にアリル基が導入されたものが好ましい。当該反応においてはルイス酸を使用するが、ルイス酸としては、例えば四塩化チタン、四塩化スズ、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム等が挙げられる。

また、末端に置換するアルケニル基は、得られる組成物の圧縮永久歪みの点から、１分子あたり末端に少なくとも０．２個存在することが好ましく、少なくとも０．５個存在することがより好ましい。

本発明のイソブチレン系ブロック共重合体（Ａ）と末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（Ｂ）からなる熱可塑性エラストマー組成物は、（Ａ）と（Ｂ）の熔融混練時に（Ｂ）を動的に架橋したものであるか、あるいは、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（Ｂ）をあらかじめ架橋した後に

イソプチレン系ブロック共重合体 (A) を熔融混合したものであることが好ましい。このうち、(A) と (B) の熔融混練時に架橋した、いわゆる動的架橋した組成物がより好ましい。

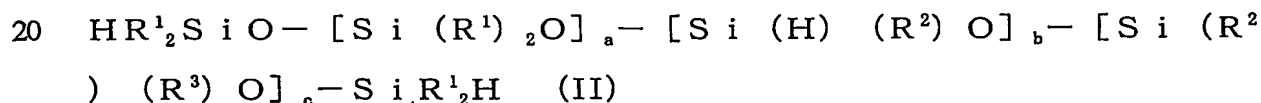
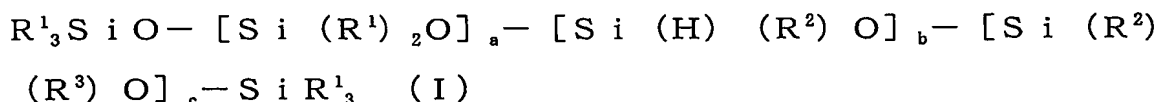
ここで形成される架橋体中には、(B) が単独で架橋した物か、(A) と (B) が同時に架橋体中に含まれて架橋した物が含まれる。これらのうち (B) 単独で架橋体を形成したものが好ましい。

末端にアルケニル基を有するイソプチレン系重合体 (B) を架橋する手段としては、公知の方法を用いることができ、特に制限は無いが、例えば、加熱による熱架橋、架橋剤 (C) を用いた架橋、架橋剤を用いないラジカル架橋等が挙げられる。

熱架橋を行う場合は、例えば、重合体を 150 ~ 210℃ に加熱することにより行うことができる。

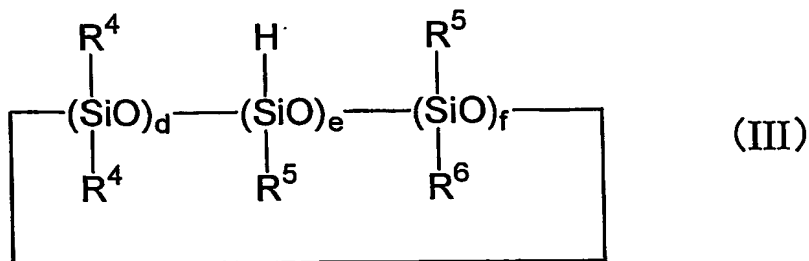
また、架橋剤 (C) を用いて架橋を行う場合、末端にアルケニル基を有するイソプチレン系重合体 (B) の架橋物を得るために用いる架橋剤 (C) としては、ヒドロシリル基含有化合物が好ましい。

ヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のものを用いることができる。即ち、一般式 (I) 又は (II) で表される鎖状ポリシロキサン；



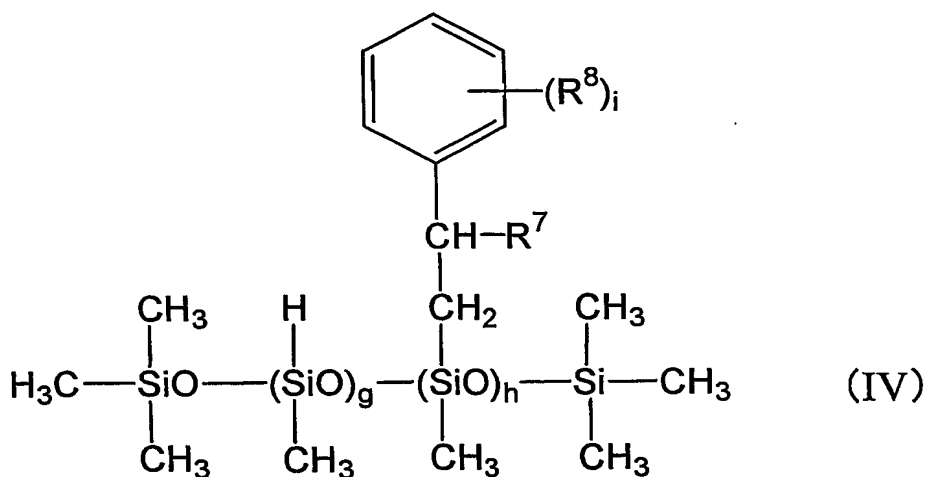
(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基又はフェニル基を、 R^3 は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 7 ~ 10 のアラルキル基を示す。 a は $0 \leq a \leq 100$ 、 b は $2 \leq b \leq 100$ 、 c は $0 \leq c \leq 100$ を満たす整数を示す。)、

一般式 (III) で表される環状シロキサン；



(式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基を、 R^6 は炭素数1～10のアルキル基又は炭素数7～10のアラルキル基を示す。 d は $0 \leq d \leq 8$ 、 e は $2 \leq e \leq 10$ 、 f は $0 \leq f \leq 8$ の整数を表し、かつ $3 \leq d + e + f \leq 10$ を満たす。)等の化合物を用いることができる。

さらに、上記のヒドロシリル基(Si-H基)を有する化合物のうち、(B)成分との相溶性が良いという点から、下記一般式(IV)で表されるものが特に好ましい。



(式中、 g は $2 \leq g$ 、 h は $0 \leq h$ の整数を表し、かつ $2 \leq g + h \leq 50$ を満たす。 R^7 は水素原子又はメチル基を表し、 R^8 は炭素数2～20の炭化水素基で1つ以上の芳香環を有していても良い。 i は $0 \leq i \leq 5$ の整数である。)

R^3 、 R^6 の炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル等が挙げられる。 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 の炭素数1～6のアルキル基としては、上記のうちメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル等が挙げられ

る。また、 R^3 、 R^6 の炭素数7～10のアラルキル基としては、例えば、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、1-フェニル-1-メチルエチル、4-メチルフェニルエチル等が挙げられる。さらに、 R^8 の炭素数2～20の炭化水素基で1つ以上の芳香環を有していても良いものとしては、例えば、エチル、

5 プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、フェニル、ベンジル、フェニルエチル等が挙げられる。

末端にアルケニル基を有するイソプチレン系重合体(B)と架橋剤(C)は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比(アルケニル基/ヒドロシリル基)が0.2～5の範囲にあることが好ましく、0.4～2.5であることがより好ましい。モル比が5を超えると、架橋が不十分となり、組成物の強度が低下し易い傾向があり、また、0.2

10 未満であると、架橋後も組成物中に活性なヒドロシリル基が多く残り、均一で強度のある組成物が得られにくくなる傾向がある。

重合体(B)と架橋剤(C)との架橋反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、さらに架橋触媒としてのヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては、特に限定されず、例えば、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、遷移金属触媒等が挙げられる。

有機過酸化物としては特に限定されず、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、

20 2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼン等のジアルキルペルオキシド；ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、

25 2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等のアシルペルオキシド；過安息香酸-*t*-ブチル等の過酸エステル；過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシル等のペルオキシジカーボネート；1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等のペルオキシケタール等を挙

げることができる。これらのうち、臭気性、着色性、スコーチ安定性の点で、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシンが好ましい。

アゾ化合物としては特に限定されず、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロ
5 ニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、1, 1'-アゾビ
ス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチ
ルバレロニトリル)、2, 2'-アゾイソブチロバレロニトリル等が挙げられる。

また、遷移金属触媒としては特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、
シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、
10 塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯
体、白金(0)-ジアリルテトラメチルジシロキサン錯体等の白金アリルシロキ
サン等が挙げられる。白金化合物以外の遷移金属触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用い
15 てもよく、2種類以上を併用してもかまわない。

これらのうち、相溶性、架橋効率、スコーチ安定性の点で、白金アリルシロキ
サンが最も好ましい。

上記ヒドロシリル化触媒の使用量としては、特に制限はないが、(B)成分の
アルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが好まし
20 く、 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがより好ましい。 10^{-8} molより少
ないと、硬化が十分に進行しにくくなる傾向がある。また、ヒドロシリル化触媒
は高価であるので、 10^{-1} molを超えて用いないのが好ましい。

また、架橋剤を用いずにラジカル架橋を行う場合には、触媒を共存させるのが
好ましい。触媒としては、有機過酸化物等のラジカル開始剤が用いられる。有機
25 過酸化物としては特に限定されず、具体例及び好ましい例とも、前述と同様のもの
が挙げられる。

架橋剤を用いずにラジカル架橋を行う場合の、有機過酸化物の配合量は、有機
過酸化物の添加時におけるイソブチレン系重合体(B)100重量部に対して0.
5~5重量部の範囲が好ましい。

本発明の組成物は、架橋剤の使用の有無にかかわらず、触媒として有機過酸化物を用いる架橋処理に際し、エチレン系不飽和基を有する架橋助剤をさらに配合することができる。エチレン系不飽和基を有する架橋助剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート等の多官能性ビニルモノマー；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等の多官能性メタクリレートモノマー等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。このような化合物を有機過酸化物と併用することにより、
5 均一かつ効率的な架橋反応が期待できる。

その中でも特に、エチレングリコールジメタクリレートやトリエチレングリコールジメタクリレートが取扱いやすく、過酸化物可溶化作用を有し、過酸化物の分散助剤として働くため、熱処理による架橋効果が均一かつ効果的で、硬さとゴム弾性のバランスのとれた架橋熱可塑性エラストマーが得られるため、好ましい。
15 上記架橋助剤の添加量は、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（B）100重量部に対して20重量部以下が好ましい。20重量部を越えると、架橋助剤の単独のゲル化が進み易くなる傾向があり、またコストが高くなる。

本発明の組成物には、イソブチレン系ブロック共重合体（A）と末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（B）に加えて、成形性や柔軟性をさらに
20 向上させるため、さらに可塑剤（D）を添加することができる。

可塑剤（D）としては、ゴムの加工の際に用いられる鉱物油や、液状又は低分子量の合成軟化剤等を用いることができる。

鉱物油としては、特に制限はないが、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系の高沸点石油成分等が挙げられ、好ましくは、架橋反応を阻害しないパラフィン系及びナフテン系である。また、液状又は低分子量の合成軟化剤としては、特に制限はないが、ポリブテン、水添ポリブテン、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、ポリ α -オレフィン類等が挙げられ、好ましくはポリブテン、水添ポリブテンである。これらの可塑剤（D）は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

可塑剤（D）は、必要に応じて添加すればよく、その配合量は、イソブチレン系ブロック共重合体（A）と末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（B）の合計量100重量部に対し、0～300重量部であることが好ましい。配合量が300重量部を越えると、機械的強度が低下する傾向がある。

- 5 本発明の組成物には、イソブチレン系ブロック共重合体（A）と末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（B）に加えて、強度をさらに向上させるため、さらに補強材（E）を添加することができる。

補強材（E）としては、例えば、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、それらの混合物等の補強用樹脂；炭酸カルシウム、タルク、マイカ、カオリン、シリカ、ガラス繊維等の無機充填剤；カーボンブラック等が挙げられる。好ましくは、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、それらの混合物からなる補強用樹脂である。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。補強材（E）の添加により、熱可塑性エラストマー組成物の引張強度が向上し、また配合量や補強材の種類によっては、圧縮永久歪みも改善する。

- 15 補強材（E）は必要に応じて添加すればよく、その配合量は、イソブチレン系ブロック共重合体（A）と末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（B）の合計量100重量部に対し、0～50重量部であることが好ましい。配合量が50重量部よりも多くなると、柔軟性が損なわれ易くなり、成形性が低下し易くなる傾向がある。

- 20 本発明の組成物には、さらに、各用途に合わせた要求特性に応じて、物性を損なわない範囲で、例えばスチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体（SBS）やスチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体（SIS）、またそれらを水素添加したスチレンーエチレンブチレンースチレンブロック共重合体（SEBS）やスチレンーエチレンプロピレンースチレンブロック共重合体（SEPS）等のエラストマー、PPO、ヒンダードフェノール系やヒンダードアミン系の酸化防止剤や紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、界面活性剤、反応遅延剤、難燃剤、充填剤等を適宜配合することができる。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物としては、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体（B）100重量部に対し、イソブチレン系ブロック共重

合体 (A) を 5 ～ 1 0 0 0 重量部含有するものが好ましい。

- より好ましくは、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (B) 1 0 0 重量部に対し、イソブチレン系ブロック共重合体 (A) を 5 ～ 1 0 0 0 重量部、架橋剤 (C) を 0. 0 1 ～ 2 0 重量部配合した組成物である。イソブチレン系ブロック共重合体 (A) の添加量が多くなるほど、成形性は良好となるが、圧縮永久歪みが大きくなり易い傾向があり、所望に応じて添加量を選択すればよい。イソブチレン系ブロック共重合体 (A) の添加量が 5 重量部よりも少ないと、成形性が低下し易くなる傾向があり、1 0 0 0 重量部よりも多いと、圧縮永久歪みの改良効果が小さくなる傾向がある。また、架橋剤 (C) が 0. 0 1 重量部よりも少ないと、圧縮永久歪みの改良効果が小さくなる傾向があり、2 0 重量部よりも多いと、架橋剤単独のゲル成分の生成が顕著になる傾向がある。

- 次に、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法としては、特に限定されず、イソブチレン系ブロック共重合体 (A)、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (B)、及び、所望により用いられる上記成分が均一に混合され得る方法であればいずれも採用できる。

イソブチレン系ブロック共重合体 (A) と末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (B) の熔融混合時に、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (B) を動的に架橋して、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造する場合は、以下に例示する方法等によって好ましく行うことができる。

- 例えば、ラボプラストミル、ブラベンダー、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等の密閉式混練装置又はバッチ式混練装置を用いて製造する場合は、架橋剤及び架橋助剤、架橋触媒以外の全ての成分を予め混合し、均一になるまで熔融混練し、次いでそれに架橋剤及び必要により架橋助剤、架橋触媒を添加して、熔融混練が停止するまで架橋反応を十分に進行させる方法を採用することができる。
- また、単軸押出機、二軸押出機等の連続式の熔融混練装置を用いて製造する場合は、(1) 架橋剤及び架橋助剤、架橋触媒以外の全ての成分を、予め押出機等の熔融混練装置によって均一になるまで熔融混練した後、ペレット化し、そのペレットに架橋剤及び架橋助剤、架橋触媒をドライブレンドした後、さらに押出機等の熔融混練装置で熔融混練して、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系

重合体 (B) を動的に架橋することによって、あるいは、(2) 架橋剤 (C) 及び架橋助剤、架橋触媒以外の全ての成分を押出機等の熔融混練装置によって熔融混練し、そこに押出機のシリンダーの途中から架橋剤及び必要により架橋助剤、架橋触媒を添加してさらに熔融混練し、末端にアルケニル基を有するイソプチレン系重合体 (B) を動的に架橋することによって、本発明のイソプチレン系ブロック共重合体 (A) と、末端にアルケニル基を有するイソプチレン系重合体 (B) の架橋物からなる熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法等を採用することができる。

10 熔融混練と同時に動的架橋を行う上記の方法を行うにあたっては、温度は 150 ~ 210 °C が好ましく、より好ましくは 160 ~ 200 °C である。

この場合、イソプチレン系ブロック共重合体 (A) は架橋反応を起こさず、末端にアルケニル基を有するイソプチレン系重合体 (B) のみを架橋することができる。

15 また、予め末端にアルケニル基を有するイソプチレン系重合体 (B) の架橋物を製造しておき、その架橋物をイソプチレン系ブロック共重合体 (A) と混合して本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造する場合は、以下に例示する方法等が好ましく採用される。

例えば、上記した末端にアルケニル基を有するイソプチレン系重合体 (B) に、架橋剤及び必要により架橋助剤、架橋触媒を加えて、ゴム架橋物の製造に通常用いられる混練機等を使用して適当な温度で十分に混練し、得られた混練物をプレス機等を用いて適当な架橋温度及び架橋時間を採用して架橋反応を進行させた後、冷却後粉碎して、末端にアルケニル基を有するイソプチレン系重合体 (B) の架橋物を得て、その架橋物をイソプチレン系ブロック共重合体 (A) と熔融混合することによって、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造することができる。

25 その際に、末端にアルケニル基を有するイソプチレン系重合体 (B) の架橋物とイソプチレン系ブロック共重合体 (A) の熔融混合法としては、熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマー組成物の製造に使用されている従来の方法のいずれもが採用でき、例えば、ラボプラストミル、バンバリーミキサー、単軸押出機、二軸押出機、その他の熔融混練装置等を用いて行うことができる。なお、熔融混練温

度は150～210℃が好ましく、より好ましくは160～200℃である。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、熱可塑性樹脂組成物に対して一般に採用される成型方法及び成形装置を用いて成形でき、例えば、押出成形、射出成形、プレス成形、ブロー成形等によって溶融成形できる。

- 5 また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性、成形加工性、ゴムの特性、機械的強度、圧縮永久歪み特性、制振性に優れているため、パッキング材、シール材、ガスケット、栓体等の密封用材、CDダンパー等の弱電機器用ダンパー、建築用ダンパー、自動車、車両、家電製品向け等の制振材、防振材、自動車内装材、クッション材、日用品、電気部品、電子部品、スポーツ部材、グリップ
- 10 又は緩衝材、電線被覆材、包装材、各種容器、文具部品等として有効に使用することができる。

発明を実施するための最良の形態

- 以下に、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに
- 15 より何ら制限を受けるものではない。

なお、実施例に先立ち、各種測定法、評価法について説明する。

(硬度)

- J I S K 6 3 5 2に準拠し、試験片は12.0mm厚プレスシートを用い
- 20 た。

(引張破断強度)

- J I S K 6 2 5 1に準拠し、試験片は2mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。
- 25

(引張破断伸び)

J I S K 6 2 5 1に準拠し、試験片は2mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。

(圧縮永久歪み)

J I S K 6 2 6 2 に準拠し、試験片は 1 2 . 0 mm 厚プレスシートを使用した。7 0 ° C × 2 2 時間、2 5 % 変形の条件にて測定した。

5 (動的粘弾性)

J I S K 6 3 9 4 (加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの動的性質試験方法) に準拠し、縦 6 mm × 横 5 mm × 厚さ 2 mm の試験片を切り出し、動的粘弾性測定装置 D V A - 2 0 0 (アイティー計測制御社製) を用い、損失正接 $\tan \delta$ を測定した。測定周波数は、実施例 1、9、比較例 1、4、6、9 では 0 . 5 H z、実施例 5、7、比較例 5 では 1 0 H z とした。

(透明性)

2 mm 厚プレスシートを作成し、そのシートを目視観察し、シートを透かして裏側が見えるものを透明とし、見えないものを不透明とした。

15

また、以下の実施例及び比較例で用いた材料の略号とその具体的な内容は、次のとおりである。

A P I B 1 : 末端にアリル基が導入されたポリイソブチレン E P 6 0 0 A
鐘淵化学工業株式会社製 (Mw 1 9 , 0 0 0、1 分子あたり 2 . 0 個の末端アリル基含有)

I I R : ブチルゴム、J S R 株式会社製 (商品名「B u t y l 0 6 5」)

補強材 : ポリフェニレンエーテル、日本ジーイープラスチック株式会社製 (商品名「N o r y l E F N 4 2 3 0」)

可塑剤 1 : パラフィン系プロセスオイル、出光興産株式会社製 (商品名「ダイアナプロセスオイル P W - 3 8 0」)

可塑剤 2 : パラフィン系プロセスオイル、出光興産株式会社製 (商品名「ダイアナプロセスオイル P W - 9 0」)

架橋剤 1 : 平均 9 個の繰り返し単位からなるポリメチルヒドロジェンシロキサン中のヒドロシリル基が、平均 2 . 5 個の α -メチルスチレンとヒドロシリル

化により結合した、 α -メチルスチレン変性H-オイル

架橋剤2：反応型臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド化合物、田岡化学工業株式会社製（商品名「タッキロール250-1」）

架橋剤3：ポリメチルヒドロジェンシロキサン、GE東芝シリコン株式会社製（商品名「TSF-484」）

架橋助剤1：トリエチレングリコールジメタクリレート、新中村化学株式会社製（商品名「NKエステル 3G」）

架橋助剤2：酸化亜鉛

架橋触媒：0価白金の1, 1, 3, 3-テトラメチルー1, 3-ジアリルジシロキサン錯体 1%キシレン溶液

（製造例1）[スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体（SIBS 1）の製造]

2 Lのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用いて、
15 n-ヘキサン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）456.4 mL及び塩化ブチル（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）656.3 mLを加え、重合容器を-70℃のドライアイス/メタノールバス中につけて冷却した後、イソブチレンモノマー232 mL（2871 mmol）が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。p-ジクミルクロライド0.647 g（2.8 mmol）及びN, N-ジメチルアセトアミド1.22 g（14 mmol）を加えた。次に四塩化チタン8.67 mL（79.1 mmol）を加えて重合を開始した。重合開始から2.5時間同じ温度で攪拌を行った後、重合溶液から
20 サンプリング用として重合溶液約1 mLを抜き取った。続いて、あらかじめ-70℃に冷却しておいたスチレンモノマー77.9 g（748 mmol）、n-ヘキサン14.1 mL及び塩化ブチル20.4 mLの混合溶液を重合容器内に添加した。該混合溶液を添加してから2時間後に、大量の水に加えて反応を終了させた。

反応溶液を2回水洗し、溶媒を蒸発させ、得られた重合体を60℃で24時間

真空乾燥することにより、目的のブロック共重合体（SIBS1）を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により分子量を測定したところ、 M_w が129,000であるブロック共重合体であった。

5 （製造例2）〔スチレンーイソブチレンーすチレンブロック共重合体（SIBS2）の製造〕

500 mLのセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用いて、 n -ヘキサン（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）95.4 mL及び塩化ブチル（モレキュラーシーブスで乾燥したもの）135 mLを加え、重合容器を -70°C のドライアイス／メタノールバス中につけて冷却した後、イソブチレンモノマー54.4 mL（576 mmol）が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。p-ジクミルクロライド0.178 g（0.77 mmol）及びN,N-ジメチルアセトアミド0.124 g（1.42 mmol）を加えた。次に四塩化チタン1.69 mL（15.44 mmol）を加えて重合を開始した。重合開始から75分間同じ温度で攪拌を行った後、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約1 mLを抜き取った。続いて、あらかじめ -70°C に冷却しておいたスチレンモノマー13.83 g（132.8 mmol）を重合容器内に添加した。スチレンモノマーを添加してから45分後に、大量の水に加えて反応を終了させた。

反応溶液から溶剤等を留去した後、トルエンに溶解し2回水洗を行った。さらにトルエン溶液を多量のメタノールに加えて重合体を沈殿させ、得られた重合体を 60°C で24時間真空乾燥することにより、目的のブロック共重合体（SIBS2）を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により、得られた重合体の分子量を測定したところ、 M_w が88,300であるブロック共重合体であった。

（製造例3）〔末端にアルケニル基を有するイソブチレン系共重合体（APIB2）の製造〕

2 Lセパラブルフラスコに三方コック、熱電対、攪拌シールをつけ、窒素置換を行った。窒素置換後、三方コックを用いて窒素をフローした。これにシリンジを用いてトルエン785 ml、エチルシクロヘキサン265 mlを加えた。溶剤添加後、カールフィッシャー水分計にて水分量を測定した。測定後、-70℃程度まで冷却した。イソプチレンモノマー277 ml (2933 mmol)を加えた。再度-70℃程度まで冷却後、p-ジクミルクロライド0.85 g (3.7 mmol)及びピコリン0.68 g (7.4 mmol)をトルエン10 mlに溶解して加えた。反応系の内温が-74℃となり安定した時点で、四塩化チタン19.3 ml (175.6 mmol)を加え、重合を開始した。重合反応が終了した時点(90分)で、75%アリルトリメチルシラン/トルエン溶液1.68 g (11.0 mmol)を添加し、さらに2時間反応させた。その後、50℃程度に加熱した純水で失活させ、さらに有機層を純水(70℃~80℃)で3回洗浄し、有機溶剤を減圧下80℃にて除去し、末端にアルケニル基を有するイソプチレン系共重合体(APIB2)を得た。得られたAPIB2のMnは45500、Mw/Mnは1.10、1分子あたり2.0個の末端アリル基を含有していた。

(実施例1)

製造例1で製造したSIBS1、APIB1を表1に示した割合で、総量が40 gになるように計量、配合し、150℃に設定したラボプラストミル(東洋精機社製)を用いて5分間熔融混練し、次いで架橋剤を表1に示した割合で添加し、5分間引き続き混練した。架橋触媒を25 µl投入し、さらに熔融混練し動的架橋を行った。得られた熱可塑性エラストマー組成物は、180℃で容易にシート状に成形することができた。

(実施例2)

SIBS1とAPIB1と補強材を表1に示した割合で混合し、実施例1と同様にして動的架橋を行った。得られた熱可塑性エラストマー組成物は、180℃で容易にシート状に成形することができた。

(比較例 1)

製造例 1 で製造した S I B S 1 を 180℃ に設定したラボプラストミル (東洋精機社製) を用いて 10 分間熔融混練した後、180℃ でシート状に成形した。

5 (比較例 2)

製造例 1 で製造した S I B S 1、I I R を表 1 に示した割合で、180℃ に設定したラボプラストミル (東洋精機社製) を用いて 5 分間熔融混練し、次いで架橋剤 2、架橋助剤 1 及び架橋助剤 2 を表 1 に示した割合で添加し、トルクの値が最高値を示すまで (3 ~ 7 分) 180℃ でさらに熔融混練し動的架橋を行った。

10 得られた熱可塑性エラストマー組成物は、180℃ で容易にシート状に成形することができた。

(比較例 3)

15 A P I B 1 を用い、実施例 1 と同様にして、表 1 に示す割合で組成物を作成した。しかし、この組成物を用いて、シート状の成形体を得ることはできなかった。

(比較例 4)

三菱化学社製ラバロン S J 5 4 0 0 N を用いてシートを作成した。

20 上記実施例 1 ~ 2、比較例 1 ~ 2、4 で得られたシートの各物性を、上記方法に従って測定した。結果を表 1 に示す。

表 1

	実施例		比較例			
	1	2	1	2	3	4
S I B S 1 (重量部)	100	55.5	100	100	—	三菱化学 社製ラバ ロン SJ5400N
A P I B 1 (重量部)	100	100	—	—	100	
I I R (重量部)	—	—	—	100	—	
補強材 (重量部)	—	5.5	—	—	—	
架橋剤 1 (重量部)	9	9	—	—	9	
架橋剤 2 (重量部)	—	—	—	10	—	
架橋助剤 1 (重量部)	—	—	—	5	—	
架橋助剤 2 (重量部)	—	—	—	1	—	
架橋触媒 (μ l)	25	25	—	—	25	
硬度 (JIS A)	36	43	50	35	シート に成形 できない	50
引張破断強度 (MPa)	4.9	6.5	15.6	6.1		8.5
引張破断伸び (%)	733	392	676	490		764
圧縮永久歪み (%)	42	44	66	68		23
$\tan \delta$ (-30°C)	1.31	—	1.22	—		0.2
$\tan \delta$ (20°C)	0.19	—	0.24	—		0.09

- 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、比較例 1 に示すイソブチレン系ブロック共重合体である S I B S 単体より、圧縮永久歪みの値が低く、イソブチレン系ブロック共重合体の特性を保持したまま、圧縮永久歪みに優れている。そして
- 5 比較例 2 に示す I I R を用いた場合と比較すると、硬度は同程度でありながら、圧縮永久歪みの値において優れていることが明らかである。また、比較例 4 と比較して、実施例 1 の熱可塑性エラストマー組成物は $\tan \delta$ の値が高く制振性に優れていることが明らかである。

(実施例 3 ～ 8)

製造例 2 で製造した S I B S 2、製造例 3 で製造した A P I B 2 を表 2 に示した割合で、総量が 40 g になるように計量、配合し、150℃に設定したラボプラ
5 ラストミル（東洋精機社製）を用いて 5 分間熔融混練し、次いで架橋剤を表 2 に示した割合で添加し、5 分間引き続き混練した。架橋触媒を 12 μ l 投入し、さらに熔融混練し動的架橋を行った。得られた熱可塑性エラストマー組成物は、180℃で容易にシート状に成形することができた。

10 （比較例 5）

製造例 2 で製造した S I B S 2 を 180℃に設定したラボラストミル（東洋精機社製）を用いて 10 分間熔融混練した後、180℃でシート状に成形した。

上記実施例 3 ～ 8、比較例 5 で得られたシートの各物性を、上記方法に従って
15 測定した。結果を表 2 に示す。

表 2

	実施例						比較例
	3	4	5	6	7	8	5
S I B S 2 (重量部)	400	150	66	25	11	66	100
A P I B 2 (重量部)	100	100	100	100	100	100	—
可塑剤 1 (重量部)	—	—	—	—	—	66	—
架橋剤 3 (重量部)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	—
架橋触媒 (μ l)	12	12	12	12	12	12	—
硬度 (JIS A)	50	46	42	38	37	17	46
引張破断強度 (MPa)	11.5	13.3	12.4	4.8	2.1	1.3	12.6
引張破断伸び (%)	560	630	620	550	330	360	520
圧縮永久歪み (%)	62	55	39	23	13	12	71
$\tan \delta$ (-30°C)	—	—	1.19	—	1.32	—	1.00
$\tan \delta$ (20°C)	—	—	0.39	—	0.41	—	0.44

- 実施例 3～7 により、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、比較例 5 に示すイソプチレン系ブロック共重合体である S I B S 単体の柔軟性や制振性を保持したまま、広い組成範囲で熱可塑性を示すとともに、圧縮永久歪みが改良されていることがわかる。さらに、実施例 8 により、可塑剤を添加することで、より柔軟性が高く、圧縮永久歪みの改良された熱可塑性エラストマー組成物が得られることがわかる。

- 10 (製造例 4) [末端にアルケニル基を有する変性スチレンーイソプチレンースチレントリブロック共重合体 (A S I B S) の製造]

2 L のセパラブルフラスコの重合容器内を窒素置換した後、注射器を用いて、 n -ヘキサン (モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 480 mL 及び塩化ブチル (モレキュラーシーブスで乾燥したもの) 690 mL を加え、重合容器を -7

0℃のドライアイス／メタノールバス中につけて冷却した後、イソブチレンモノマー201mL（2132mmol）が入っている三方コック付耐圧ガラス製液化採取管にテフロン製の送液チューブを接続し、重合容器内にイソブチレンモノマーを窒素圧により送液した。p-ジクミルクロライド2.6g（11.2mmol）及びN,N-ジメチルアセトアミド1.22g（14mmol）を加えた。次に四塩化チタン9.9mL（90.0mmol）を加えて重合を開始した。重合開始から1.5時間同じ温度で撹拌を行った後、重合溶液からサンプリング用として重合溶液約1mLを抜き取った。続いて、スチレンモノマー52g（499mmol）を重合容器内に添加した。スチレンモノマーを添加してから45分後に、アリルトリメチルシラン12mL（10.0mmol）を加えた。そのままの温度で60分撹拌した後、大量の水に加えて反応を終了させた。

反応溶液を2回水洗し、溶媒を蒸発させ、得られた重合体を60℃で24時間真空乾燥することにより目的のブロック共重合体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により分子量を測定したところ、 M_w が22,500であるブロック共重合体であった。また、1分子あたり1.4個の末端アリル基を含有していた。

（実施例9）

製造例1で製造したSIBS1、製造例4で製造したASIBSを表3に示した割合で、総量が40gになるように計量、配合し、150℃に設定したラボプラスチックミル（東洋精機社製）を用いて5分間熔融混練し、次いで架橋剤を表3に示した割合で添加し、5分間引き続き混練した。架橋触媒を25 μ l投入し、さらに熔融混練し動的架橋を行った。得られた熱可塑性エラストマー組成物は、180℃で容易にシート状に成形することができた。

25

（実施例10）

SIBS1とASIBSの配合割合を変更した以外は、実施例9と同様にして動的架橋を行った。得られた熱可塑性エラストマー組成物は、180℃で容易にシート状に成形することができた。

(実施例 11)

5 SIBS1、ASIBSを表3に示した割合で、150℃に設定したラボプラスチックミル（東洋精機社製）を用いて5分間熔融混練し、次いで可塑剤を表3に示した割合で添加し、5分間引き続き混練した。架橋剤を表3に示した割合で添加し、さらに5分間引き続き混練した。架橋触媒を投入し、熔融混練し動的架橋を行った。得られた熱可塑性エラストマー組成物は、180℃で容易にシート状に成形することができた。

10 (実施例 12)

各成分の配合割合を変更した以外は、実施例11と同様にしてシートを作成した。

(比較例 6)

15 製造例1で製造したSIBS1を180℃に設定したラボプラスチックミル（東洋精機社製）を用いて10分間熔融混練した後、180℃でシート状に成形した。

(比較例 7)

20 製造例1で製造したSIBS1、IIRを表3に示した割合で、180℃に設定したラボプラスチックミル（東洋精機社製）を用いて5分間熔融混練し、次いで架橋剤2、架橋助剤1及び架橋助剤2を表3に示した割合で添加し、トルクの値が最高値を示すまで（3～7分）180℃でさらに熔融混練し動的架橋を行った。得られた熱可塑性エラストマー組成物は、180℃で容易にシート状に成形することができた。

25

(比較例 8)

製造例4で製造したASIBSを用い、実施例9と同様にして、表3に示す割合で組成物を作成した。しかし、この組成物を用いて、シート状の成形体を得ることはできなかった。

(比較例 9)

三菱化学社製ラバロン S J 5 4 0 0 N を用いてシートを作成した。

- 5 上記実施例 9 ～ 1 2、比較例 6 ～ 7、9 で得られたシートの各物性を、上記方法に従って測定した。結果を表 3 に示す。

表 3

	実施例				比較例			
	9	10	11	12	6	7	8	9
S I B S 1 (重量部)	100	67	60	40	100	100	—	三菱化学社製 ラバロン SJ54 00N
A S I B S (重量部)	100	100	100	100	—	—	100	
I I R (重量部)	—	—	—	—	—	100	—	
可塑剤 2 (重量部)	—	—	60	100	—	—	—	
架橋剤 1 (重量部)	9	9	9	9	—	—	9	
架橋剤 2 (重量部)	—	—	—	—	—	10	—	
架橋助剤 1 (重量部)	—	—	—	—	—	5	—	
架橋助剤 2 (重量部)	—	—	—	—	—	1	—	
架橋触媒 (μ l)	25	25	25	25	—	—	25	
硬度 (JIS A)	56	66	38	22	50	35	シート に成形 できない	50
引張破断強度 (MPa)	13	9	—	—	15.6	6.1		8.5
引張破断伸び (%)	616	312	—	—	676	490		764
圧縮永久歪み (%)	41	44	45	52	66	68		23
透明性	透明	透明	透明	透明	透明	不透明		不透明
$\tan \delta$ (-30°C)	1.15	—	—	—	1.22	—		0.2
$\tan \delta$ (20°C)	0.26	—	—	—	0.24	—		0.09

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、透明であり、また、比較例 6 に示すイソプチレン系ブロック共重合体である S I B S 単体より、圧縮永久歪みの値が低く、イソプチレン系ブロック共重合体の特性を保持したまま、圧縮永久歪みに優れている。さらに、比較例 7 に示す I I R を用いた場合と比較すると、実施例

- 5 1 1、1 2 で示す熱可塑性エラストマー組成物は、硬度は同程度又は柔らかいものでありながら、圧縮永久歪みの値において優れていることが明らかである。また、比較例 9 と比較して、実施例 9 の熱可塑性エラストマー組成物は、 $\tan \delta$ の値が高く制振性に優れていることが明らかである。

10 産業上の利用可能性

このように、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、イソプチレン系ブロック共重合体の特性を保持したまま、柔軟性に富み、成形加工性、ゴムの特性、機械的強度、圧縮永久歪み特性、制振性に優れた、新規な熱可塑性エラストマー組成物である。

請求の範囲

1. イソブチレンを主体とする重合体ブロックと芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロックを含有するイソブチレン系ブロック共重合体 (A) と、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (B) を含有してなる熱可塑性エラストマー組成物。

2. 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (B) が、末端にアルケニル基を有するイソブチレン単独重合体若しくは末端にアルケニル基を有するイソブチレン系ランダム共重合体 (B-1)、及び、イソブチレンを主体とする重合体ブロックと芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロックを含有し、末端にアルケニル基を有する変性イソブチレン系ブロック共重合体 (B-2) から選ばれる少なくとも一種である請求の範囲第1項記載の熱可塑性エラストマー組成物。

15

3. 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (B) は、アリルトリメチルシランとイソブチレン系重合体末端の塩素との置換反応により、末端にアリル基が導入されたものである請求の範囲第1又は2項記載の熱可塑性エラストマー組成物。

20

4. イソブチレン系ブロック共重合体 (A) と末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (B) の溶融混練時に、末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (B) を動的に架橋したものである請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

25

5. 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (B) が、イソブチレン系ブロック共重合体 (A) と混合する前に予め架橋したものであることを特徴とする請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

6. イソブチレン系ブロック共重合体 (A) を構成するブロックが、イソブチレンを主体とする重合体ブロック (a) と、芳香族ビニル系化合物を主体とする重合体ブロック (b) とからなり、(b) - (a) - (b) の構造を示すトリブロック共重合体である請求の範囲第 1 ~ 5 項のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

7. さらに架橋剤 (C) を含有する請求の範囲第 1 ~ 6 項のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

8. 架橋剤 (C) がヒドロシル基含有化合物である請求の範囲第 7 項記載の熱可塑性エラストマー組成物。

9. さらに可塑剤 (D) を含有する請求の範囲第 1 ~ 8 項のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

10. 可塑剤 (D) がパラフィン系及びナフテン系鉱物油から選択される少なくとも一種である請求の範囲第 9 項記載の熱可塑性エラストマー組成物。

11. さらに補強材 (E) を含有する請求の範囲第 1 ~ 10 項のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

12. 補強材 (E) がポリスチレン、ポリフェニレンエーテル及びそれらの混合物から選択される少なくとも一種である請求の範囲第 11 項記載の熱可塑性エラストマー組成物。

13. 末端にアルケニル基を有するイソブチレン系重合体 (B) は、重量平均分子量が 1,000 ~ 500,000 であり、1 分子あたり末端に少なくとも 0.2 個のアルケニル基を有する重合体である請求の範囲第 1 ~ 12 項のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

14. 末端にアルケニル基を有するイソプチレン系重合体（B）100重量部に対し、イソプチレン系ブロック共重合体（A）を5～1000重量部含有することを特徴とする請求の範囲第1～13項のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L23/22, C08L53/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-247722 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 11 September, 2001 (11.09.01), Full description (Family: none)	1-14
A	JP 11-100473 A (Kaneka Corp.), 13 April, 1999 (13.04.99), Full description (Family: none)	1-14
A	JP 11-100508 A (Kaneka Corp.), 13 April, 1999 (13.04.99), Full description (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 April, 2003 (07.04.03)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2003 (22.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13419

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-226667 A (Kaneka Corp.), 14 August, 2002 (14.08.02), Full description (Family: none)	1-14
A	JP 2002-226665 A (Kaneka Corp.), 14 August, 2002 (14.08.02), Full description (Family: none)	1-14
A	JP 2000-119478 A (Kaneka Corp.), 25 April, 2000 (25.04.00), Full description (Family: none)	1-14

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/13419

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L23/22, C08L53/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L1/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-247722 A(横浜ゴム株式会社)2001.09.11, 全明細書 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 11-100473 A(鐘淵化学工業株式会社)1999.04.13, 全明細書 (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.04.03

国際調査報告の発送日

22.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4 J

9362

電話番号 03-3581-1101 内線 3494

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-100508 A(鐘淵化学工業株式会社)1999. 04. 13, 全明細書 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2002-226667 A(鐘淵化学工業株式会社)2002. 08. 14, 全明細書 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2002-226665 A(鐘淵化学工業株式会社)2002. 08. 14, 全明細書 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2000-119478 A(鐘淵化学工業株式会社)2000. 04. 25, 全明細書 (ファミリーなし)	1-14